

Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe unvernetzter organischer Mikropartikel und mindestens eines Retentionsmittels zum Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs auf einem Sieb.

10 Anorganische Mikropartikel wie Bentonit oder kolloidale Siliciumdioxid-Sole, werden bei der Herstellung von Papier zusammen mit kationischen Polymeren zur Verbesserung der Retention und der Entwässerung des Papierstoffs verwendet, vgl. EP-A-0 235 893, EP-A-0 335 575, EP-A-0 310 959, US-A-4 388 150 und WO-A-94/05595. Bei diesen Verfahren dosiert man ein kationisches Polymer in einer Menge von mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, unterwirft die Mischung dann der
15 Einwirkung eines Scherfeldes, wobei die zunächst entstandenen Flocken in Mikroflo- cken zerteilt werden, fügt dann Bentonit oder Silica hinzu und entwässert die so erhal- tene Pulpe ohne weitere Einwirkung von Scherkräften. Nach dem Verfahren der DE-A- 102 36 252 dosiert man ein Mikropartikelsystem aus einem kationischen Polymeren und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten
20 Scherstufe vor dem Stoffauflauf und entwässert dann den Papierstoff. Gegenüber der alleinigen Verwendung von kationischen Polymeren als Retentionsmittel erhält man mit den Mehrkomponentensystemen aus kationischen Polymeren und anorganischen Mik- ropartikeln Papiere mit einer verbesserten Formation.

25 Aus der EP-A-0 462 365 sind organische Mikropartikel bekannt, die unvernetzt oder vernetzt sein können und die jeweils mindestens 1 Gew.-%, meistens jedoch mindes- tens 5 Gew.-% eines ionischen Comonomeren einpolymerisiert enthalten. Die Teil- chengröße der unvernetzten, wasserunlöslichen Mikropartikel liegt unterhalb von 60 nm während sie für die vernetzten Mikropartikel weniger als 750 nm beträgt. Die
30 organischen Mikropartikel werden bei der Papierherstellung zusammen mit einem hochmolekularen ionischen Polymer als Retentionsmittel eingesetzt. Außer den orga- nischen Mikropartikeln kann man bei der Papierherstellung noch Bentonit oder feinteili- ge Kieselsäure einsetzen. Als hochmolekulare Polymere kommen sowohl synthetische organische Polymere als auch Polysaccharide in Betracht.

35 Aus der EP-A-0 810 274 sind Bindemittel auf Basis wässriger Styrol-Acrylat- Polymerisatdispersionen mit einer mittleren Filmbildetemperatur unter 10°C bekannt. Die Polymeren können gegebenenfalls bis zu 1 Gew.-% eines Säuregruppen enthal- tenden Monomers einpolymerisiert enthalten. Die Teilchengröße der dispergierten Po- lymerteilchen liegt vorzugsweise in dem Bereich von 100 bis 300 nm. Die Bindemittel
40 werden beispielsweise zur Herstellung von Beschichtungsmassen wie Kunststoffdis- persionsputzen, Fliesenklebern, Anstrichmitteln und insbesondere emissionsarmen Dispersionsfarben verwendet.

Aus der WO-A-02/101145 sind wässrige Mischungen bekannt, die anionische, vernetzte, polymere Partikel einer Teilchengröße im nicht gequollenen Zustand von weniger als 750 nm, insbesondere von 25 bis 300 nm, und kolloidale anionische Silica-Partikel
5 enthalten. Die Mischungen werden bei der Herstellung von Papier zusammen mit einem kationischen Polymer als Entwässerungs- und Retentionsmittel verwendet. Sie können jedoch auch als Flockungsmittel sowie zur Behandlung von Abwasser und Schlämmen eingesetzt werden.

10 Weitere Mikropartikelsysteme, die bei der Papierherstellung als Zusatz zum Papierstoff verwendet werden, sind aus der EP-A- 0 497 030 und der EP-A-0 0635 602 bekannt. Aus der US-A-6 083 997 ist die Herstellung eines anionischen Nanocomposites bekannt, das als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung verwen-
15 det wird. Wie daraus hervorgeht, wird Wasserglas mit einem anionischen Polyelektrolyten auf Basis von Polysulfonaten, Polyacrylaten oder Polyphosphaten gemischt und entweder mit Kieselsäure versetzt oder man erzeugt die Kieselsäure in situ.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton unter Verwendung eines Mikropartikelsys-
20 tems zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von ionischen, wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Mikropartikeln und mindestens einem Retentionsmittel zu einem Pa-
25 pierstoff und Entwässerns des Papierstoffs auf einem Sieb, wenn man als organische Mikropartikeln wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% oder wasserunlösliche, unvernetzte, or-
30 ganische Mikropartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von höchstens 10 Gew.-% einsetzt, die durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen erhältlich sind.

Bei den angegebenen Teilchengrößen handelt es sich immer um die gewichtsmittleren
35 Teilchengrößen d₅₀. Sie wurde durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,01 Gew.-%igen Dispersion bei 23°C mittels eines Autosizers lic der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Die mittlere Teilchengröße der wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren beträgt vorzugsweise 10 bis 100 nm und der Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren 0,1 bis 0,95 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind
40 Mikropartikeln mit mittleren Teilchengrößen der wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren von 10 bis 80 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ioni-

schen Monomeren von 0,2 bis 0,7 Gew.-%. Meistens liegt die mittlere Teilchengröße der Mikropartikeln in dem Bereich von 15 bis 50 nm.

Die Mikropartikeln aus wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren enthalten entweder mindestens ein anionisches Monomer oder ein kationisches Monomer einpolymerisiert. Wässrige Dispersionen, die anionische Mikropartikeln enthalten, sind aus der zum Stand der Technik genannten EP-A-0 810 274, Seite 3, Zeile 3 bis Seite 15, Zeile 59, bekannt. Geeignete wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere, die eine ionische Ladung tragen, sind beispielsweise erhältlich durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung aus

- (a) 30 bis 55 Gewichtsteilen wenigstens eines Monomers, dessen Homopolymerisat eine Glastemperatur $T_g < 20^\circ\text{C}$ aufweist,
- (b) 45 bis 70 Gewichtsteilen wenigstens eines Monomers, dessen Homopolymerisat eine Glastemperatur $T_g > 50^\circ\text{C}$ aufweist und
- (c) 0,01 bis weniger als 1 Gewichtsteilen eines Monomers mit ionischen Gruppen,

wobei die Summe der Gewichtsteile aus (a) und (b) immer 100 beträgt. Die Monomeren mit ionischen Gruppen können dem Polymerisat entweder eine anionische Ladung verleihen, wenn man beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Monomere mit sauren Gruppen bei der Polymerisation einsetzt oder eine kationische Ladung, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von monoethylenisch ungesättigten, basischen Monomeren durchführt. Mit der Glastemperatur T_g ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (vgl. Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Band 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zusteht. Sie wird nach dem DSC-Verfahren (Differential Scanning Calorimetry, 20K/min, midpoint) ermittelt. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt, vgl. beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie Weinheim, 1992, Band 5, Vol. A21, Seite 169.

Das Monomer (a) ist beispielsweise ausgewählt unter wenigstens einem C_1 - bis C_{10} -Alkylacrylat, C_5 - bis C_{10} -Alkylmethacrylat, C_5 - bis C_{10} -Cycloalkyl(meth)acrylat, C_1 - bis C_{10} -Dialkylmaleinat und/oder C_1 - bis C_{10} -Dialkylfumarat. Typische Monomere (b) sind beispielsweise ausgewählt unter wenigstens einem vinylaromatischen Monomer und/oder einem α,β -ungesättigten Carbonsäurenitril oder -dinitril.

Unter C_1 - bis C_n -Alkylgruppen sollen lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis n Kohlenstoffatomen verstanden werden, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, Isooctyl und n-Decyl. C_5 - bis C_{10} -Cycloalkylgruppen stehen für beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl, die gegebenenfalls jeweils durch 1, 2 oder 3 Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein können.

Das wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere ist vorzugsweise aufgebaut aus

- 5 35 bis 50 Gewichtsteilen Monomereinheiten (a),
50 bis 65 Gewichtsteilen Monomereinheiten (b) und
0,01 bis 0,95 Gewichtsteilen Monomereinheiten (c),

wobei die Summe der Monomereinheiten (a) und (b) immer 100 beträgt.

10

- Das Monomer (c) ist für den Fall, dass es sich dabei um anionische Monomere handelt, beispielsweise ausgewählt unter α,β -ungesättigten C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, α,β -ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäuren, deren Anhydride, monoethylenisch ungesättigten Alkylsulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und/oder
- 15 monoethylenisch ungesättigten Arylsulfonsäuren. Das Monomer (c) kann gegebenenfalls in partiell oder vollständig mit Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumbasen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt wird. Außerdem ist es möglich, Polymerisate, die die Monomeren (c) in Form der freien Säuregruppen einpolymerisiert enthalten, während oder nach Abschluß der Polymerisation zu neutralisieren. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, Amine wie Trimethylamin, Propylamin oder Butylamin, Pyridin, Piperidin, Morpholin und Alkanolamine wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid. Bevorzugte Monomere der Gruppe (c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure, Acrylamidoethansulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Sulfoethyl(meth)acrylat und Sulfopropyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugte Monomere dieser Gruppe sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylamido-2-
- 25
30 methylpropansulfonsäure, Gemische dieser Monomeren und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, insbesondere deren Natriumsalze.

- Falls das Monomer (c) für kationische Monomere steht, so sind hierunter beispielsweise folgende Monomere zu verstehen: Diallyldimethylammoniumchlorid, Di- C_1 -bis C_2 -alkylamino- C_2 - bis C_4 -alkyl(meth)acrylate und Di- C_1 -bis C_2 -alkylamino- C_2 - bis C_4 -alkyl(meth)acrylamide. Die genannten Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide werden vorzugsweise in Form von Salzen mit Mineralsäuren, organischen Säuren oder in quaternierter Form eingesetzt. Als Quaternierungsmittel verwendet man beispielsweise Methylchlorid, Ethylchlorid oder Dimethylsulfat. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte kationische Monomere sind Diallyldimethylammoniumchlorid sowie folgende Salze von Schwefelsäure oder Salzsäure bzw. mit Methylchlorid quaternierte Verbindungen: Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylami-
- 35
40

noethylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylamid und Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Die Polymerisate können außerdem als kationische Gruppen Vinylamineinheiten in Form von Salzen mit Mineralsäuren oder in quaternisierter Form enthalten. Polymerisate mit solchen Gruppen erhält man beispielsweise, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von Vinylformamid als Comonomer durchführt und anschließend die im Copolymerisat enthaltenen Vinylformamid-einheiten mit Schwefelsäure zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

Die Monomeren der Gruppe (c) sind zu weniger als 1 Gewichtsteil, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Monomeren (a) und (b) in der Monomerenmischung enthalten, die der Polymerisation unterworfen wird. Vorzugsweise enthält die Monomerenmischung 0,01 bis 0,95, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gewichtsteile mindestens eines Monomers (c), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Monomeren (a) und (b).

Außer den genannten Polymerisaten aus den Komponenten (a), (b) und (c) kommen zur Herstellung von Papier auch solche Mikropartikeln aus wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von bis zu 10 Gew.-% in Betracht, die durch Polymerisieren der diesen Polymeren zugrundeliegenden Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen erhältlich sind. Bei diesem Typ von Mikropartikeln beträgt der Gehalt an Monomeren der Gruppe (c) beispielsweise 0,1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 7 und insbesondere 2 bis 5 Gew.-%.

Beispiele für Monomere (a) sind Vinylether von C₃- bis C₁₀-Alkanolen, verzweigte und unverzweigte C₃- bis C₁₀-Olefine, C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate, C₅- bis C₁₀-Alkylmethacrylate, C₅- bis C₁₀-Cycloalkyl(meth)acrylate, C₁- bis C₁₀-Dialkylmaleinate und/oder C₁- bis C₁₀-Dialkylfumarate. Besonders bevorzugte Monomere dieser Gruppe sind beispielsweise Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexalacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Di-n-butylmaleinat und/oder Di-n-butylfumarat.

Beispiele für geeignete Monomere (b) sind vinylaromatische Monomere wie Styrol oder α -Methylstyrol sowie mit 1, 2 oder 3 C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Chlor und/oder Methoxygruppen substituiertes Styrol oder α -Methylstyrol. Bevorzugte Monomere der Gruppe (b) haben eine Glasatemperatur oberhalb von 80°C. Beispiele hierfür sind Styrol, α -Methylstyrol, o- oder p-Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril, Fumarsäuredinitril oder deren Mischungen.

Die Copolymerisate können gegebenenfalls weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam ein-

polymerisiert enthalten. Die Mengen betragen beispielsweise 0 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Monomeren (a) und (b).

Die Polymerisation der Monomeren erfolgt nach den bekannten Verfahren der Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Initiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen freie Radikale bilden wie Peroxide, Hydroperoxide, Azoverbindungen oder Redoxinitiatoren sowie in Gegenwart von Emulgatoren. Nähere Ausführungen hierzu kann man der bereits genannten EP-A-0 810 274, Seiten 4 und 5 entnehmen. Die Polymerisation der in Betracht kommenden Monomeren kann jedoch außerdem noch in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen durchgeführt werden. Man erhält wässrige Dispersionen von ionischen, wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 500 nm. Die Polymerisation kann jedoch auch dadurch erfolgen, dass man aus Wasser, den Monomeren, einem bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoff wie Hexan, Pentan, Isooctan, Toluol und/oder Xylol, und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel eine Emulsion herstellt und die Monomeren in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert.

Bevorzugt sind Polymerisate, die

- (a) mindestens ein Monomer aus der Gruppe n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Methylacrylat,
- (b) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril und Methacrylnitril und
- (c) mindestens ein Monomer aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure

in den obengenannten Mengen einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate, die n-Butylacrylat und Styrol im Gewichtsverhältnis 1 : 1 und 0,2 bis 0,7 Gew.-% Methacrylsäure oder Acrylsäure einpolymerisiert enthalten.

Die mittlere Molmasse M_w der Polymeren beträgt beispielsweise 500 000 bis 5 Millionen, vorzugsweise 1 Million bis 3 Millionen.

Die oben beschriebenen ionischen, wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Mikropartikeln werden bei der Herstellung von Papier zusammen mit mindestens einem Retentionsmittel dem Papierstoff zugesetzt. Die organischen Mikropartikeln unterstützen die Wirkung des Retentionsmittels. Die organischen Mikropartikel werden beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Die Mengen an Retentionsmittel betragen beispielsweise 0,01 bis 0,09, vorzugsweise 0,02 bis 0,04 Gew.-%,

bezogen auf trockenen Papierstoff. Als Retentionsmittel können alle üblichen Polymeren eingesetzt werden, die für diesen Zweck bekannt sind, z.B. Polyacrylamide, kationische Polyacrylamide wie Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, das mit Methylchlorid quaternisiert ist, Polyvinylamine,

5 Polydiallyldimethylammoniumchloride, anionische Polyacrylamide wie Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylsäure, außerdem Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Polydimethylaminoethylacrylamid und Polydimethylaminoethylmethacrylamid, die jeweils in protonierter oder in quaternierter Form verwendet werden und Polyethylenoxide, die gegebenenfalls

10 kationisch und/oder anionisch modifiziert sein können. Ferner kommen Polyamidoamine, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Dichlorhydrinethern von Polyethylenglykolen vernetzt sind, als Retentionsmittel in Betracht. Weitere übliche Retentionsmittel sind kationische Stärken. Solche Stärken werden beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit Kationisierungsmitteln wie 3-Chlor-2-

15 hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid hergestellt. Der Substitutionsgrad der kationischen Stärke beträgt beispielsweise 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,02 bis 0,5. Man kann auch amphotere Stärken als Retentionsmittel verwenden, sofern sie eine kationische Überschussladung aufweisen. Die Retentionsmittel haben bekanntlich ein hohes Molekulargewicht und unterscheiden sich dadurch im Wesentlichen von Fixiermitteln,

20 denen die selbe Monomerbasis zugrunde liegt. Das Molekulargewicht M_w der Retentionsmittel beträgt beispielsweise mindestens 500 000, vorzugsweise >1 Million und meistens >2 Millionen und insbesondere >5 Millionen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten hergestellt werden, z.B. Karton, ein-/mehrlagiger Faltschachtelkarton, ein-/mehrlagiger Liner,

25 Wellenstoff, Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und leichtgewichtige Streichrohpapiere. Um solche Papiere herzustellen, kann man beispielsweise von Holzschliff, thermomechanischem Stoff (TMP), chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), Holzstoff sowie von Sulfit- und Sulfatzellstoff ausgehen. Die Zellstoffe können sowohl

30 kurzfasrig als auch langfasrig sein. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise holzfreie Qualitäten hergestellt, die hochweiße Papierprodukte ergeben.

Die Papiere können gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-%, meistens 5 bis 35 Gew.-% Füllstoffe enthalten. Geeignete Füllstoffe sind z.B. Titandioxid, natürliche und präzipitierte Kreide, Talkum, Kaolin, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Clay und/oder Aluminiumoxid.

35

Die Papierherstellung kann außerdem in Gegenwart üblicher Prozesschemikalien erfolgen. Beispielsweise kann man dem Papierstoff zusätzlich mindestens ein Fixiermittel, Verfestigungsmittel für Papier und/oder ein Masseleimungsmittel zusetzen. Als Fixiermittel eignen sich beispielsweise Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polydi-

40

allyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimine, Polyalkylenpolyamine und/oder Dicyandiamidpolymere. Das Molekulargewicht M_w der Fixiermittel beträgt beispielsweise bis zu 300 000 und liegt meistens in dem Bereich von 50 000 bis 1 Million.

- 5 Erfindungsgemäß werden wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit mindestens einem kationischen, anionischen, amphoteren oder neutralen synthetischen organischen Polymer und/oder kationischer Stärke als Retentionsmittel zum Papierstoff vor
10 der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf dosiert. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens dosiert man wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit mindestens einem Retentionsmittel und einer feinteiligen anorganischen Komponente
15 zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man das Retentionsmittel vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf und wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% allein oder zusammen mit der feinteiligen anorganischen Komponente nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf
20 dosiert.

- Außerdem kann man bei der Herstellung von Papier Kombinationen aus einem polymeren organischen Retentionsmittel und solchen wasserunlöslichen, unvernetzten,
25 organischen Mikropartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von höchstens 10 Gew.-% einsetzen, die durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen erhältlich sind.

- 30 In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit Polymerisaten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren eingesetzt, z.B. Homopolymerisate von Acrylsäure oder Methacrylsäure,
35 Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure und/oder Copolymerisate aus Methacrylsäure und Maleinsäure. Diese Polymerisate können gegebenenfalls weitere Monomere wie Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten. Das Molekulargewicht M_w dieser Gruppe von Polymerisaten beträgt beispielsweise 2 000 bis 200 000 und liegt vorzugsweise in dem
40 Bereich von 5 000 bis 110 000. Diese Polymeren bewirken eine Ladungserhöhung der Mikropartikeln bzw. eine Voraggregation der Mikropartikeln und damit eine verbesserte Retention bei der Papierherstellung.

Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante werden die wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren mit einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit anorganischen Mikropartikeln aus der Gruppe Bentonit, kolloidaler Kieselsäure, Schichtsilikaten und/oder feinteiligem Calciumcarbonat eingesetzt. Die Teilchengröße der genannten anorganischen Stoffe beträgt beispielsweise 1 nm bis 100 000 nm, vorzugsweise 5 bis 500 nm. Diese Teilchengrößenangaben beziehen sich jeweils auf die in Wasser dispergierten anorganischen Stoffe. Pro Gewichtsteil der organischen Mikropartikel verwendet man beispielsweise 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 2 und insbesondere 0,1 bis 1,2 Gewichtsteile mindestens einer Sorte von anorganischen Mikropartikeln. Sofern man organische Mikropartikeln mit einem Gehalt an Monomeren der Gruppe (c) von bis zu höchstens 10 Gew.-% durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas und/oder Bentonit herstellt, werden – bezogen auf das Gewicht der entstehenden Mikropartikeln – entsprechende Mengen an anorganischen Mikropartikeln bei der Polymerisation eingesetzt.

Als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems kommen beispielsweise Bentonit, kolloidale Kieselsäure, Silikate und/oder Calciumcarbonat in Betracht. Unter kolloidaler Kieselsäure sollen Produkte verstanden werden, die auf Silikaten basieren, z.B. Silica-Microgel, Silical-Sol, Polysilikate, Aluminiumsilikate, Borsilikate, Polyborsilikate, Clay oder Zeolithe. Calciumcarbonat kann beispielsweise in Form von Kreide, gemahlenem Calciumcarbonat oder präzipitiertem Calciumcarbonat als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems verwendet werden. Unter Bentonit werden allgemein Schichtsilikate verstanden, die in Wasser quellbar sind. Es handelt sich hierbei vor allem um das Tonmineral Montmorillonit sowie ähnliche Tonmineralien wie Nontronit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Beidellit, Allevardit, Illit, Halloysit, Attapulgit und Sepiolit. Diese Schichtsilikate werden vorzugsweise vor ihrer Anwendung aktiviert, d.h. in eine in Wasser besser quellbare Form überführt, in dem man die Schichtsilikate mit einer wässrigen Base wie wässrigen Lösungen von Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Pottasche behandelt. Vorzugsweise verwendet man als anorganische Komponente des Mikropartikelsystems Bentonit in der mit Natronlauge behandelten Form. Der Plättchendurchmesser des in Wasser dispergierten Bentonits beträgt in der mit Natronlauge behandelten Form beispielsweise 1 bis 2 μm , die Dicke der Plättchen liegt bei etwa 1 nm. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m^2/g . Typische Bentonite werden z.B. in der EP-B-0235893 beschrieben. Im Papierherstellungsprozess wird Bentonit zu der Cellulosesuspension typischerweise in Form einer wässrigen Bentonitslurry zugesetzt. Diese Bentonitslurry kann bis zu 10 Gew.-% Bentonit enthalten. Normalerweise enthalten die Slurries ca. 3 – 5 Gew.-% Bentonit.

Als kolloidale Kieselsäure können Produkte aus der Gruppe von Siliciumbasierenden Partikel, Silica-Microgele, Silica-Sole, Aluminiumsilicate, Borosilikate, Polyborosilikate oder Zeolite eingesetzt werden. Diese haben eine spezifische Oberfläche von 50 – 1000 m²/g und eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 1 – 250 nm, normalerweise im Bereich 40 – 100 nm. Die Herstellung solcher Komponenten wird z.B. in EP-A-0041056, EP-A-0185068 und US-A-5176891 beschrieben.

Clay oder auch Kaolin ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat mit plättchenförmiger Struktur. Die Kristalle haben eine Schichtstruktur und ein aspect ratio (Verhältnis Durchmesser zu Dicke) von bis zu 30:1. Die Teilchengröße liegt bei mindestens 50 % kleiner 2 mm.

Als Carbonate, bevorzugt Calciumcarbonat, kann natürliche Calciumcarbonat (ground calcium carbonate, GCC) oder gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate, PCC) eingesetzt werden. GCC wird durch Mahl- und Sichtprozesse unter Einsatz von Mahlhilfsmittel hergestellt. Es besitzt eine Teilchengröße von 40 – 95 % kleiner 2 mm, die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 6 – 13 m²/g. PCC wird durch Einleiten von Kohlendioxid in Calciumhydroxidlösung hergestellt. Die durchschnittliche Teilchengröße liegt im Bereich von 0,03 – 0,6 mm, die spezifische Oberfläche kann stark durch den Wahl der Fällungsbedingungen beeinflusst werden. Sie liegt im Bereich von 6 – 13 m²/g.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Papiere mit einer besonders guten Festigkeit. Die Retention von Füllstoffen ist gegenüber bekannten Verfahren verbessert.

Sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen immer Gewichtsprozent. Die Molmassen der Polymeren wurden durch Lichtstreuung bestimmt.

Beispiele

Prüfvorschriften:

- Blattbildung
Gerät: Rapid-Köthen-Laborblattbildner mit Zubehör; Prüfung entsprechend DIN 54 358 Teil 1 „Herstellung von Laborblättern für physikalische Prüfungen“ = Rapid-Köthen-Verfahren ISO 5269/2

- Ascheretention: First Pass Ash Retention (FPAR)
Ein Dynamic Drainage Jar wurde auf 900 U/min eingestellt und anschließend mit 500 ml Stoffsuspension (8g/l) befüllt. Nach 10 sec. Rühren wurden x % einer Polyacrylamidlösung zugeben, 20 sec bei 900 U/min gerührt und dann auf 400 U/min heruntergestellt. Dann wurden x %, bezogen auf Stoff, der anionischen Flockungskomponente als verdünnte Dispersion zugegeben und weitere 15 sec bei 400 U/min gerührt. Das Totvolumen von 25 ml wurde abgenommen und verworfen. 100 ml wurden in einem Messkolben aufgefangen und über einen gewogenen Weißbandfilter abgesaugt. Die Filter wurden im Trockenschrank bei 120°C getrocknet, ausgewogen und bei 550°C verascht. Aus dem Rückstand berechnete man den Füllstoffgehalt je nach Füllstoffzusammensetzung gemäß folgender Beziehung
- 15 $(1 - (\text{Füllstoff im Filtrat} / \text{Füllstoff in der Probe})) \times 100$
- Trockenreißlänge, Nassreißlänge:
Gerät: BXC-FR2.5TN.D09-002 der Fa. Zwick/Roell
- 20 - Gefügefestigkeit
Gerät: BXZ2.5/TS1S-006 der Fa. Zwick-Roell
Prüfungen entsprechend DIN ISO 3 781

Einsatzstoffe

25

Kationisches Polymer A

Handelsübliches kationisches Polyacrylamid mit einer Molmasse von 4 bis 6 Millionen und einem Feststoffgehalt von 45 % (Polymin® KE 2020 der BASF Aktiengesellschaft)

30 Silica

Handelsübliche kolloidale Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 10 nm und einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%.

Bentonit

35 Handelsüblicher quellbarer Ton des Typs Montmorillonit mit einem Feststoffgehalt von 90 % und 10 % Wasser (vgl. US-A-4 306 781), erhältlich unter dem Warenzeichen Mikrofloc® XFB von BASF Aktiengesellschaft

Fixiermittel A

Handelsübliches Polyvinylamin eines Molekulargewichts M_w von 250 000 und einem Feststoffgehalt von 21%, erhältlich unter der Bezeichnung Catiofast® VFH von BASF Aktiengesellschaft

5

Anionisches Polymer A

Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure eines Molekulargewichts M_w von 70000 und einem Feststoffgehalt von 45%, erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan® CP45 von BASF Aktiengesellschaft

10

Nanohybride A

Mischung aus Polymer 1 und Silica im Gewichtsverhältnis 1 : 1

Solvitose® BPN

15 Kaltlösliche Stärke mit einem Feststoffgehalt von 95%, erhältlich von Fa. Avebe.

Herstellung von Polymer 1 bis 4**Polymer 1**

20

In einem Polymerisationsgefäß legte man 560 g Wasser und 633 g einer 15 gew.-% prozentigen wässrigen Lösung von Arylsulfonat vor erhitze die Lösung auf 85°C und gab dann 50 g einer 7 %igen wässrigen Natriumpersulfatlösung vor.

25 Dann dosierte man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 180 Minuten die Monomermischung (Zulauf 1) und die Initiatormenge (Zulauf 2) unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß.

30 Nach Beendigung der Zuläufe behielt man die 85°C weitere 30 min bei und kühlte das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab. Mit 3 %iger wässriger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 4 eingestellt.

Zulauf 1:

245 g	Styrol
250 g	n-Butylacrylat
3 g	Methacrylsäure

35

Zulauf 2:

1,5 g	Natriumpersulfat
20 g	Entionisiertes Wasser

- Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 33 %. Das Copolymerisat enthielt 0,6 % Methacrylsäure einpolymerisierter Form. Die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 %igen Lösung betrug 99 %. Die gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} lag bei 61 nm. Der pH-Wert der Dispersion lag bei 4,0 und die Glasübergangstemperatur T_g des Polymeren betrug 23°C.

Polymer 2

10

In einem Polymerisationsgefäß legte man 800 g einer 2,5 %igen Zeofloc®-Lösung (J. M. Huber Corporation) und 253 g einer 15 %igen wässrigen Lösung von Arylsulfonat vor, erhitze die Lösung auf 85°C und fügte dann 20 g einer 7 %igen wässrigen Natriumpersulfatlösung zu.

15

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 180 min die Monomerenemulsion (Zulauf 1) sowie innerhalb von 195 min die Initiatorlösung (Zulauf 2) unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß.

- 20 Nach Beendigung der Zuläufe behielt man die 85°C weitere 30 min bei, kühlte das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab und filtrierte es über einen Filter mit einer Maschenweite von 45 μm . Anschließend wurde der pH Wert durch Zugabe von 3 %iger wässriger Natronlauge auf 4,0 eingestellt.

25 Zulauf 1:

100 g	n-Butylacrylat
98 g	Styrol
1,9 g	Methacrylsäure

Zulauf 2:

1,0 g	Natriumpersulfat
26 g	Entionisiertes Wasser

- 30 Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 16 %. Das Copolymerisat enthielt 0,95 % Methacrylsäure einpolymerisiert. Die gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} lag bei 76 nm. Der pH-Wert der Dispersion lag bei 4,0 und die Glasübergangstemperatur T_g des Polymeren betrug 31°C.

Polymer 3

In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 507 g einer 15 %igen wässrigen Lösung von Arylsulfonat, 12 g Methacrylsäure sowie 800 g einer 5 %igen wässrigen Natronwasserglaslösung mit pH 11,2 vor, erhitze die Lösung auf 85°C und fügte 40 g einer 7 %igen wässrigen Natriumpersulfatlösung zu.

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 180 min die Monomerenmischung (Zulauf 1) sowie innerhalb von 210 min die Initiatorlösung (Zulauf 2) unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß.

Nach Beendigung der Zuläufe behielt man die 85°C weitere 30 min bei, kühlte die entstandene Dispersion dann auf Raumtemperatur ab und filtrierte über einen Filter mit einer Maschenweite von 400 µm. Anschließend wurde der pH Wert durch Zugabe von 3 %iger wäßriger Natronlauge auf 6,7 eingestellt.

Zulauf 1:

176 g	Styrol
200 g	n-Butylacrylat
12 g	Methacrylsäure

Zulauf 2:

40 g	Natriumpersulfatlösung (7%ig, wässrig)
------	--

20

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 25 %. Das Copolymerisat enthielt 3 % Methacrylsäure einpolymerisiert. Die gewichtsmittlere Teilchengröße d_{50} lag bei 68 nm. Der pH-Wert der Dispersion lag bei 6,7. Die Glasübergangstemperatur T_g des Polymeren betrug 21°C. Die Dispersion wurde geteilt. Zu einem Teil der Dispersion wurde anschließend so viel einer 3 %igen wässrigen Natronlauge zugegeben, bis der pH-Wert 10,5 betrug. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 23,5 %.

25

Polymer 4

30

Der andere Teil der wässrigen Dispersion von Polymer 3 mit einem pH-Wert von 6,7 wurde durch Zugabe von 5 %iger wässriger Natronwasserglaslösung auf einen pH-Wert von 10,5 eingestellt. Der Feststoffgehalt der so erhältlichen Dispersion lag bei 19,7 %.

35

Beispiele 1 bis 6 Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Die Wirksamkeit der oben beschriebenen Polymeren als Retentionsmittel wurde zunächst an einem Stoffmodell aus einer 70/30 Mischung Kiefersulfat/Birkesulfat mit 70 % Schopper Riegler 33 und 30 % Schopper Riegler 70, 30 % Hydrocarb OG (bezogen auf Zellstoff) und 0,6 % Solvitose® BPN (bezogen auf Zellstoff) nach der oben angegebenen Prüfvorschrift geprüft. Die Pulpe hatte jeweils eine Stoffdichte von 8 g/l, der pH-Wert der Pulpe betrug 6,7. Die Art und Menge der Einsatzstoffe sowie die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 angegeben.

Tabelle 1

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 1	0,4	Kationisches Polymer A	1	Silica	68
Beispiel 1	0,4	Kationisches Polymer A	1	Polymer 1	73

* Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

15 Tabelle 2

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 2	0,4	Kationisches Polymer A	4	Bentonit	87
Beispiel 2	0,4	Kationisches Polymer A	4	Polymer 1	89
Beispiel 3	0,4	Kationisches Polymer A	4	Nanohybride A	90

* Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

Tabelle 3

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 3	0,4	Kationisches Polymer A	4	Bentonit	88
Beispiel 4	0,4	Kationisches Polymer A	2	Polymer 2	91

* Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

Tabelle 4

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 4	0,4	Kationisches Polymer A	3	Bentonit	90
Beispiel 5	0,4	Kationisches Polymer A	3	Polymer 3	94
Beispiel 6	0,4	Kationisches Polymer A	3	Polymer 4	96

* Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

5 Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel 5

Als Stoffmodell wurde ein holzfreier Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 8 g/l und einem pH-Wert von 6,7 verwendet. Man dosierte 0,1 % (Handelsware) Fixiermittel A, bezogen auf trockenen Papierstoff, durchmischte die Pulpe, fügte dann die in Tabelle 5 angegebenen Mengen an kationischem Polymer A und Mikropartikeln hinzu, sorgte für eine gute Durchmischung der Komponenten und entwässerte die Pulpe wie oben beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Beispiel 8

15

Beispiel 7 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass man auf den Einsatz von Fixiermittel A verzichtete. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5:

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 5	0,4	Kationisches Polymer A	3	Bentonit	88
Beispiel 7	0,4	kationisches Polymer A	3	Polymer 1	100
Beispiel 8	0,4	kationisches Polymer A	3	Polymer 1**	77

20 * Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

** ohne Zusatz von Fixiermittel

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 6

25 Als Stoffmodell wurde ein holzfreier Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 8 g/l und einem pH-Wert von 6,7 verwendet. Man gab 1 % anionisches Polymer A, bezogen auf die eingesetzte Menge an Mikropartikeln zu, durchmischte die Pulpe, fügte dann die in Tabelle 6 angegebenen Mengen an kationischem Polymer A und Mikropartikeln

hinzu, sorgte für eine gute Durchmischung der Komponenten und entwässerte die Pulppe wie oben beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 7

5

Beispiel 9 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass man auf den Einsatz von anionischem Polymer A verzichtete. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Beispiele	Menge*	Polymer	Menge*	Mikropartikel	FPAR [%]
Vergleich 6	0,4	kationisches Polymer A	4	Bentonit	79
Vergleich 7	0,4	kationisches Polymer A	4	Bentonit**	83
Beispiel 9	0,4	kationisches Polymer A	4	Polymer 1	89
Beispiel 10	0,4	kationisches Polymer A	4	Polymer 1**	83

10 * Zugabemenge, kg Handelsware/t Papier

** ohne Zusatz von Sokalan CP 45

Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

15 In einem mit einem Propellerrührer ausgestatteten Rührgefäß wurden 500 ml der oben beschriebenen Stoffsuspension (Stoffdichte 8 g/l) vorgelegt und mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Nach 10 Sekunden wurde, wie bei der Prüfung auf Ascheretention, eine Polyacrylamidlösung (Retentionsmittel) zugegeben, 20 Sekunden bei 900 UpM und dann bei 400 UpM gerührt. Danach dosierte man die in

20 Tabelle 7 angegebenen Produkte (Bentonit bzw. Polymer 1) in einer Menge von jeweils 2 kg Handelsware pro t Papier. Anschließend gab man die Mischung in einen Rapid-Köthen-Blattbildner und stellte Blätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² her. Nach den oben beschriebenen Methoden wurden dann Trocken- und Naßreißlänge sowie die Gefügefestigkeit der Blätter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

25

Tabelle 7

Papierprüfung	Bentonit	Polymer 1
Trockenreißlänge [m]	3442	4298
Nassreißlänge [m]	205	299
Gefügefestigkeit [F max in N, z-Richtung]	366	430

Beispiel 11

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man 0,4 kg Handelsware des kationischen Polymer A pro t Papier und 2 kg Polymer 1 pro t Papier einsetzte. Die
5 Ascheretention (FPAR) betrug 89%.

Vergleichsbeispiel 8

Beispiel 1 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass man 0,4 kg Handelsware des
10 kationischen Polymer A pro t Papier und 2 kg eines anionisch emulgierten Styrol-Latex mit einer Teilchengröße von 30 nm und einem Feststoffgehalt von 33% einsetzte. Die Ascheretention (FPAR) betrug 81%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von ionischen, wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Mikropartikeln und mindestens einem Retentionsmittel zu einem Papierstoff und Entwässern des Papierstoffs auf einem Sieb, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Mikropartikeln wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% oder wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von höchstens 10 Gew.-% einsetzt, die durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen erhältlich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren 10 bis 100 nm und der Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren 0,1 bis 0,95 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren 10 bis 80 nm und der Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren 0,2 bis 0,7 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren 15 bis 50 nm beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren mindestens ein kationisches Monomer einpolymerisiert enthalten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere einsetzt, die erhältlich sind durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung aus

20

- (a) 30 bis 55 Gewichtsteilen wenigstens eines Monomers, dessen Homopolymerisat eine Glasatemperatur $T_g < 20^\circ\text{C}$ aufweist,
- (b) 45 bis 70 Gewichtsteilen wenigstens eines Monomers, dessen Homopolymerisat eine Glasatemperatur $T_g > 50^\circ\text{C}$ aufweist und
- 5 (c) 0,01 bis weniger als 1 Gewichtsteilen eines Monomers mit ionischen Gruppen,

wobei die Summe der Gewichtsteile aus (a) und (b) immer 100 beträgt.

- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (a) ausgewählt ist unter wenigstens einem C_1 - bis C_{10} -Alkylacrylat, C_5 - bis C_{10} -Alkylmethacrylat, C_5 - bis C_{10} -Cycloalkyl(meth)acrylat, C_1 - bis C_{10} -Dialkylmaleinat und/oder C_1 - bis C_{10} -Dialkylfumarat und das Monomer (b) ausgewählt ist unter wenigstens einem vinylaromatischen Monomer und/oder einem α,β -ungesättigten Carbonsaurenitril oder -dinitril.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (c) ausgewählt ist unter α,β -ungesättigten C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, α,β -ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäuren, deren Anhydride, monoethylenisch ungesättigten Alkylsulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigten Arylsulfonsäuren.
- 20
- 10 Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (c) in partiell oder vollständig mit Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumbasen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt wird.
- 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere aufgebaut ist aus
- 30 35 bis 50 Gewichtsteilen Monomereinheiten (a),
50 bis 65 Gewichtsteilen Monomereinheiten (b) und
0,01 bis 0,95 Gewichtsteilen Monomereinheiten (c),
- wobei die Summe der Monomereinheiten (a) und (b) immer 100 beträgt.
- 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen, unvernetzten, organischen Polymeren erhältlich sind durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart von Silica, Wasserglas, Bentonit und/oder deren Mischungen.
- 40

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Papierstoff zusätzlich mindestens ein Fixiermittel, Verfestigungsmittel für Papier und/oder ein Masseleimungsmittel zusetzt.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fixiermittel ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer, Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Polyalkylenpolyamin und/oder Dicyandiamidpolymer einsetzt.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit mindestens einem kationischen, anionischen, amphoteren oder neutralen synthetischen organischen Polymer und/oder kationischer Stärke als Retentionsmittel zum Papierstoff vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf dosiert.
- 15
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% zusammen mit mindestens einem Retentionsmittel und einer feinteiligen anorganischen Komponente zum Papierstoff nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf dosiert oder dass man das Retentionsmittel vor der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf und wasserunlösliche, unvernetzte, organische Polymere mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 500 nm und einem Gehalt an einpolymerisierten ionischen Monomeren von weniger als 1 Gew.-% allein oder zusammen mit der feinteiligen anorganischen Komponente nach der letzten Scherstufe vor dem Stoffauflauf dosiert.
- 20
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 462 365 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; CYTEC TECHNOLOGY CORP) 27 December 1991 (1991-12-27) cited in the application claims 1-10; examples 1-36 -----	1-3, 7-9
X	US 5 274 055 A (HONIG ET AL) 28 December 1993 (1993-12-28) claims 1-11; examples 1-37 -----	1-3
X	EP 0 635 602 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP) 25 January 1995 (1995-01-25) claims 1-17 -----	1-3
X	WO 02/33171 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED) 25 April 2002 (2002-04-25) claims 1-28; examples 1,2 -----	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2005

Date of mailing of the international search report

21/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011023

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 484 617 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; CYTEC TECHNOLOGY CORP; CIBA SPECIALTY CHEMI) 13 May 1992 (1992-05-13) the whole document -----	1-16
A	US 4 968 435 A (NEFF ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06) the whole document -----	1-16
A	US 6 238 521 B1 (SHING JANE B. WONG ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) the whole document -----	1-16
A	EP 1 039 026 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED) 27 September 2000 (2000-09-27) the whole document -----	1-16
A	US 2003/136534 A1 (JOHANSSON-VESTIN HANS ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011023

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0462365	A	27-12-1991	US 5167766 A	01-12-1992
			AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			EP 0462365 A1	27-12-1991
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			KR 189327 B1	01-06-1999
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A ,B,	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			US 5274055 A	28-12-1993
			ZA 9104628 A	25-03-1992
US 5274055	A	28-12-1993	US 5167766 A	01-12-1992
			AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			EP 0462365 A1	27-12-1991
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			KR 189327 B1	01-06-1999
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A ,B,	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			ZA 9104628 A	25-03-1992
EP 0635602	A	25-01-1995	US 5431783 A	11-07-1995
			AT 166402 T	15-06-1998
			AU 673082 B2	24-10-1996
			AU 6754294 A	27-01-1995
			BR 9402819 A	04-07-1995
			CA 2128173 A1	20-01-1995
			DE 69410361 D1	25-06-1998
			DE 69410361 T2	01-10-1998
			EP 0635602 A1	25-01-1995
			ES 2116493 T3	16-07-1998
			FI 943408 A	20-01-1995
			JP 7054294 A	28-02-1995
			MX 9405429 A1	31-01-1995
WO 0233171	A	25-04-2002	AU 2164602 A	29-04-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011023

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0233171	A		AU 2002221646 B2	28-10-2004
			BR 0114676 A	06-01-2004
			CA 2425197 A1	25-04-2002
			CN 1476505 T	18-02-2004
			CZ 20031059 A3	15-12-2004
			WO 0233171 A1	25-04-2002
			EP 1328683 A1	23-07-2003
			HU 0301435 A2	29-09-2003
			JP 2004511679 T	15-04-2004
			NO 20031518 A	28-05-2003
			NZ 525113 A	26-03-2004
			SK 4592003 A3	07-10-2003
			US 2002066540 A1	06-06-2002
			ZA 200302614 A	15-04-2004
EP 0484617	A	13-05-1992	AT 139545 T	15-07-1996
			AU 638325 B2	24-06-1993
			AU 7530691 A	12-12-1991
			BR 9101907 A	17-12-1991
			CA 2044021 A1	12-12-1991
			DE 9117185 U1	31-10-1996
			DE 69120374 D1	25-07-1996
			DE 69120374 T2	12-12-1996
			DK 484617 T3	15-07-1996
			EP 0484617 A1	13-05-1992
			ES 2089050 T3	01-10-1996
			FI 912035 A	12-12-1991
			JP 3027623 B2	04-04-2000
			JP 4226102 A	14-08-1992
			KR 175302 B1	18-02-1999
			MX 170895 B	21-09-1993
			NO 912218 A , B,	12-12-1991
			US 5171808 A	15-12-1992
			ZA 9102852 A	29-01-1992
US 4968435	A	06-11-1990	US 5340865 A	23-08-1994
			US 5152903 A	06-10-1992
US 6238521	B1	29-05-2001	AU 6349598 A	29-10-1998
			BR 9801457 A	28-09-1999
			CA 2235637 A1	25-10-1998
			ID 20222 A	29-10-1998
			NO 981776 A	26-10-1998
			NZ 330264 A	28-10-1998
			US 6007679 A	28-12-1999
			ZA 9803197 A	25-11-1998
			AU 729008 B2	25-01-2001
			AU 1915897 A	06-11-1997
			BR 9701967 A	15-09-1998
			CA 2204050 A1	01-11-1997
			DE 69713677 D1	08-08-2002
			DE 69713677 T2	31-10-2002
			EP 0805234 A2	05-11-1997
			ES 2176553 T3	01-12-2002
			ID 16844 A	13-11-1997
			NO 972022 A	03-11-1997
EP 1039026	A	27-09-2000	EP 1039026 A1	27-09-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1039026	A	AT 230456 T	15-01-2003
		AT 204937 T	15-09-2001
		AU 704904 B2	06-05-1999
		AU 2622895 A	21-12-1995
		BR 9506247 A	23-04-1996
		CA 2168092 A1	07-12-1995
		DE 69522410 D1	04-10-2001
		DE 69522410 T2	29-05-2002
		DE 69529306 D1	06-02-2003
		DE 69529306 T2	16-10-2003
		DK 1039026 T3	22-04-2003
		DK 711371 T3	10-12-2001
		EP 0711371 A1	15-05-1996
		ES 2188463 T3	01-07-2003
		ES 2161893 T3	16-12-2001
		FI 960397 A	25-03-1996
		WO 9533097 A1	07-12-1995
		IL 113972 A	28-10-1999
		JP 9503034 T	25-03-1997
		NO 960415 A	25-03-1996
		NZ 287497 A	27-05-1998
		PT 711371 T	30-01-2002
		US 5676796 A	14-10-1997
		ZA 9504454 A	31-05-1996
<hr/>			
US 2003136534	A1	24-07-2003	NONE
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011023

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 462 365 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; CYTEC TECHNOLOGY CORP) 27. Dezember 1991 (1991-12-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10; Beispiele 1-36 -----	1-3, 7-9
X	US 5 274 055 A (HONIG ET AL) 28. Dezember 1993 (1993-12-28) Ansprüche 1-11; Beispiele 1-37 -----	1-3
X	EP 0 635 602 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP) 25. Januar 1995 (1995-01-25) Ansprüche 1-17 -----	1-3
X	WO 02/33171 A (CIBA SPECIALITY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED) 25. April 2002 (2002-04-25) Ansprüche 1-28; Beispiele 1, 2 -----	1
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Karlsson, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 484 617 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; CYTEC TECHNOLOGY CORP; CIBA SPECIALTY CHEMI) 13. Mai 1992 (1992-05-13) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 4 968 435 A (NEFF ET AL) 6. November 1990 (1990-11-06) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 6 238 521 B1 (SHING JANE B. WONG ET AL) 29. Mai 2001 (2001-05-29) das ganze Dokument -----	1-16
A	EP 1 039 026 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED) 27. September 2000 (2000-09-27) das ganze Dokument -----	1-16
A	US 2003/136534 A1 (JOHANSSON-VESTIN HANS ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0462365	A	27-12-1991	US 5167766 A	01-12-1992
			AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			EP 0462365 A1	27-12-1991
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			KR 189327 B1	01-06-1999
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A ,B,	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			US 5274055 A	28-12-1993
			ZA 9104628 A	25-03-1992
US 5274055	A	28-12-1993	US 5167766 A	01-12-1992
			AR 247438 A1	29-12-1994
			AT 161910 T	15-01-1998
			AU 646441 B2	24-02-1994
			AU 7402191 A	19-12-1991
			BR 9101722 A	24-12-1991
			CA 2044698 A1	19-12-1991
			DE 69128563 D1	12-02-1998
			DE 69128563 T2	16-04-1998
			DK 462365 T3	02-03-1998
			EP 0462365 A1	27-12-1991
			ES 2111543 T3	16-03-1998
			FI 912924 A	19-12-1991
			JP 2948358 B2	13-09-1999
			JP 4241197 A	28-08-1992
			KR 189327 B1	01-06-1999
			MX 174548 B	25-05-1994
			NO 912348 A ,B,	19-12-1991
			NZ 238402 A	27-07-1993
			ZA 9104628 A	25-03-1992
EP 0635602	A	25-01-1995	US 5431783 A	11-07-1995
			AT 166402 T	15-06-1998
			AU 673082 B2	24-10-1996
			AU 6754294 A	27-01-1995
			BR 9402819 A	04-07-1995
			CA 2128173 A1	20-01-1995
			DE 69410361 D1	25-06-1998
			DE 69410361 T2	01-10-1998
			EP 0635602 A1	25-01-1995
			ES 2116493 T3	16-07-1998
			FI 943408 A	20-01-1995
			JP 7054294 A	28-02-1995
			MX 9405429 A1	31-01-1995
WO 0233171	A	25-04-2002	AU 2164602 A	29-04-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0233171	A		AU 2002221646 B2	28-10-2004
			BR 0114676 A	06-01-2004
			CA 2425197 A1	25-04-2002
			CN 1476505 T	18-02-2004
			CZ 20031059 A3	15-12-2004
			WO 0233171 A1	25-04-2002
			EP 1328683 A1	23-07-2003
			HU 0301435 A2	29-09-2003
			JP 2004511679 T	15-04-2004
			NO 20031518 A	28-05-2003
			NZ 525113 A	26-03-2004
			SK 4592003 A3	07-10-2003
			US 2002066540 A1	06-06-2002
			ZA 200302614 A	15-04-2004
EP 0484617	A	13-05-1992	AT 139545 T	15-07-1996
			AU 638325 B2	24-06-1993
			AU 7530691 A	12-12-1991
			BR 9101907 A	17-12-1991
			CA 2044021 A1	12-12-1991
			DE 9117185 U1	31-10-1996
			DE 69120374 D1	25-07-1996
			DE 69120374 T2	12-12-1996
			DK 484617 T3	15-07-1996
			EP 0484617 A1	13-05-1992
			ES 2089050 T3	01-10-1996
			FI 912035 A	12-12-1991
			JP 3027623 B2	04-04-2000
			JP 4226102 A	14-08-1992
			KR 175302 B1	18-02-1999
			MX 170895 B	21-09-1993
			NO 912218 A ,B,	12-12-1991
			US 5171808 A	15-12-1992
			ZA 9102852 A	29-01-1992
US 4968435	A	06-11-1990	US 5340865 A	23-08-1994
			US 5152903 A	06-10-1992
US 6238521	B1	29-05-2001	AU 6349598 A	29-10-1998
			BR 9801457 A	28-09-1999
			CA 2235637 A1	25-10-1998
			ID 20222 A	29-10-1998
			NO 981776 A	26-10-1998
			NZ 330264 A	28-10-1998
			US 6007679 A	28-12-1999
			ZA 9803197 A	25-11-1998
			AU 729008 B2	25-01-2001
			AU 1915897 A	06-11-1997
			BR 9701967 A	15-09-1998
			CA 2204050 A1	01-11-1997
			DE 69713677 D1	08-08-2002
			DE 69713677 T2	31-10-2002
			EP 0805234 A2	05-11-1997
			ES 2176553 T3	01-12-2002
			ID 16844 A	13-11-1997
			NO 972022 A	03-11-1997
EP 1039026	A	27-09-2000	EP 1039026 A1	27-09-2000

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1039026	A	AT 230456 T	15-01-2003
		AT 204937 T	15-09-2001
		AU 704904 B2	06-05-1999
		AU 2622895 A	21-12-1995
		BR 9506247 A	23-04-1996
		CA 2168092 A1	07-12-1995
		DE 69522410 D1	04-10-2001
		DE 69522410 T2	29-05-2002
		DE 69529306 D1	06-02-2003
		DE 69529306 T2	16-10-2003
		DK 1039026 T3	22-04-2003
		DK 711371 T3	10-12-2001
		EP 0711371 A1	15-05-1996
		ES 2188463 T3	01-07-2003
		ES 2161893 T3	16-12-2001
		FI 960397 A	25-03-1996
		WO 9533097 A1	07-12-1995
		IL 113972 A	28-10-1999
		JP 9503034 T	25-03-1997
		NO 960415 A	25-03-1996
		NZ 287497 A	27-05-1998
		PT 711371 T	30-01-2002
		US 5676796 A	14-10-1997
		ZA 9504454 A	31-05-1996
US 2003136534	A1	24-07-2003	KEINE